

Process for the production of a thermoplastic elastomer, useful for profiles, axle covers and hoses

| | |
|----------------------------|---|
| Patent number: | DE19826343 |
| Publication date: | 1999-12-16 |
| Inventor(s): | KOCK WOLFGANG (DE); NOTT FRANK (DE) |
| Applicant(s): | CONTITECH HOLDING GMBH (DE) |
| Classification: | |
| - international: | C08J3/00; C08L7/00; C08L9/00; C08L9/02; C08L9/06; C08L11/00; C08L23/16; C08L23/06; C08L23/12; C08L77/00; C08J5/00 |
| - european: | <input checked="" type="checkbox"/> C08L21/00; C08L23/10; C08L77/00 |
| Application number: | DE19981026343 19980612 |
| Priority number(s): | DE19981026343 19980612 |

A process for the production of a thermoplastic elastomer comprises mixing of (A) a rubber component with (B) a thermoplastic component and (C) other additives. At least one of the rubber components (A) is a particulate having a particle size of $2 \text{ } \mu\text{m} - 2 \text{ } \mu\text{m}$ and optionally one or more other rubber components having a larger particle size and optionally one or more thermoplastic components in addition to conventional additives are distributed in a melt whereby the weight ratio of all rubber components to all thermoplastic components in the mixture is 20:80-80:20. An Independent claim is included for an article formed from the thermoplastic elastomer.



(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 198 26 343 A 1**

(51) Int. Cl.⁶:
C 08 J 3/00

C 08 L 7/00
C 08 L 9/00
C 08 L 9/02
C 08 L 9/06
C 08 L 11/00
C 08 L 23/16
C 08 L 23/06
C 08 L 23/12
C 08 L 77/00
C 08 J 5/00

DE 198 26 343 A 1

(21) Aktenzeichen: 198 26 343.0
(22) Anmeldetag: 12. 6. 98
(43) Offenlegungstag: 16. 12. 99

(71) Anmelder:
ContiTech Holding GmbH, 30165 Hannover, DE

(72) Erfinder:
Kock, Wolfgang, Dr., 30161 Hannover, DE; Nott,
Frank, 30890 Barsinghausen, DE

(56) Entgegenhaltungen:
DE 27 09 060 C3
DE 26 57 109 C3
DE 68 912 38 4T2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) **Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Elastomers**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Elastomers durch Mischen von zumindest einer Kautschukkomponente mit zumindest einer Thermoplastkomponente und weiteren Zusatzstoffen.

Um ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Elastomeren bereitzustellen, welches ermöglicht, daß die Elastomerphase im thermoplastischen Elastomer gleichmäßig in einer gewünschten Größe vorliegt, unabhängig davon wie polar Thermoplast- und Elastomerphase sind und ohne daß während der Herstellung verfahrenstechnische Schwierigkeiten in Kauf genommen werden müssen, wird vorgeschlagen, daß zumindest eine Kautschukkomponente in Teilchenform mit einer Teilchengröße von $2 \cdot 10^{-9}$ m bis $2 \cdot 10^{-4}$ m und gegebenenfalls eine oder mehrere weitere Kautschukkomponente(n) mit einer größeren Teilchengröße und gegebenenfalls eine oder mehrere Thermoplastkomponente(n) sowie übliche Zusatzstoffe in einer Schmelze aus zumindest einer Thermoplastkomponente verteilt werden, wobei das Gewichtsverhältnis der gesamten Kautschukkomponenten bezogen auf die Summe aller in der Mischung befindlichen Thermoplastkomponenten 20 : 80 bis 80 : 20 beträgt.

DE 198 26 343 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Elastomers durch Mischen von zumindest einer Kautschukkomponente mit zumindest einer Thermoplastkomponente und weiteren Zusatzstoffen.

Thermoplastische Elastomere sind Polymere, die sich im Idealfall im Bereich üblicher Gebrauchstemperaturen gummielastisch verhalten und bei höherer Temperatur wie Thermoplaste verarbeiten lassen. Thermoplastische Elastomere sind auf unterschiedliche Art und Weise erhältlich. So können thermoplastische Elastomere Blockcopolymere mit einem Weichsegment und einem Hartsegment sein (z. B. Styrol-Butadien-Styrol).

Weiterhin ist es möglich, ein thermoplastisches Elastomer aus einem Verschnitt aus Thermoplast und Kautschuk zu erzeugen. Dabei bildet der thermoplastische Anteil die Hartphase und der Kautschuk die Weichphase (Elastomermatrix). Als Beispiele hierfür seien thermoplastische Elastomere aus Polypropylen und EPDM genannt. Dabei ist es möglich, dass die Elastomermatrix im thermoplastischen Elastomer entweder unvernetzt oder vernetzt vorliegt. Eine vernetzte Elastomermatrix hat im Vergleich zu einer unvernetzten Elastomermatrix den Vorteil, daß die Elastizität des Endproduktes höher ist. Eine vernetzte Elastomermatrix wird durch die Zugabe von Vernetzungsschemikalien, z. B. Harz (DE 28 48 448 C3), Peroxyden oder Silanen (EP 0 510 559 A2) während der Herstellung des thermoplastischen Elastomers erzielt. Die Herstellung des thermoplastischen Elastomers erfolgt in der Art, dass die Ausgangsstoffe (Thermoplastgranulat, Kautschukgranulat, Vernetzungsschemikalien, Zuschlagstoffe) in ein Mischaggregat gegeben werden und während des Mischvorganges die Vernetzung (Vulkanisation) der Elastomerphase stattfindet (dynamische Vulkanisation). Durch solch eine Vorgehensweise kann der Vernetzungsgrad der Elastomerphase beeinflußt werden. Der Vorteil von solch dynamisch vernetzten thermoplastischen Elastomeren besteht darin, dass verfahrenstechnisch in einem Schrift die entsprechenden Produkte erhalten werden können. Ein großes Problem bei der Herstellung eines solchen thermoplastischen Elastomers besteht bisher aber darin, dass aufgrund der Viskositätsverhältnisse zwischen Thermoplast- und Kautschukkomponente entsprechende Scherkräfte aufgebracht werden müssen, um eine Dispersion der Kautschukphase im Thermoplast zu gewährleisten. Ebenso muß eine gewisse Verträglichkeit bzw. Unverträglichkeit der beiden Phasen eingehalten werden, damit sich die entsprechende Morphologie ausbilden kann. Dadurch bedingt müssen die einzelnen Komponenten aufeinander sehr genau abgestimmt werden, so daß somit die Auswahl an Kombinationen zwischen Kautschuk- und Thermoplastkomponente beschränkt wird. Das hat wiederum den Nachteil, dass für bestimmte Anwendungsgebiete, wie z. B. Anbindung an einen Festigkeitsträger, thermoplastische Elastomere bisher nahezu ungeeignet waren. Um die gewünschten Eigenschaften des thermoplastischen Elastomers optimal einzustellen zu können, ist es erforderlich, daß die Elastomerphase im vernetzten thermoplastischen Elastomer möglichst gleichmäßig und in der entsprechenden Form bzw. Größe (Domänen) vorliegt. Nur damit können die vorteilhaften Eigenschaften von thermoplastischen Elastomeren, die vor allem in der Elastizität und in der Wiederverarbeitbarkeit des Materials liegen, weiter optimiert werden. Andere Eigenschaften (z. B. Haftung zu anderen Polymeren oder Festigkeitsträgern) lassen sich mit den bisherigen Verfahren kaum verbessern, da eine dafür erforderliche Änderung der Polaritätsverhältnisse keine definierte Mischphasengröße zwischen Thermoplast- und Elastomermatrix vor-

hersehbar zulässt.

In der DE 196 07 281 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Elastomers beschrieben, bei dem Alt- und Abfallgummi als Mischungskomponente verwendet wird. Allerdings werden dadurch nur Produkte erhalten, deren Eigenschaften denen eines thermoplastischen Elastomeren nahekommen. Eine gezielte Eigenschaftsoptimierung ist dadurch nicht möglich.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, 10 ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Elastomeren bereitzustellen, welches ermöglicht, daß die Elastomerphase im thermoplastischen Elastomer gleichmäßig in einer gewünschten Größe vorliegt, unabhängig davon wie polar Thermoplast- und Elastomerphase sind und ohne daß während der Herstellung verfahrenstechnische Schwierigkeiten in Kauf genommen werden müssen.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch, daß zumindest eine Kautschukkomponente in Teilchenform mit einer Teilchengröße von $2 \cdot 10^{-9}$ m bis $2 \cdot 10^{-4}$ m und 20 gegebenenfalls eine oder mehrere weitere Kautschukkomponente(n) mit einer größeren Teilchengröße und gegebenenfalls eine oder mehrere Thermoplastkomponente(n) sowie übliche Zusatzstoffe in einer Schmelze aus zumindest einer Thermoplastkomponente verteilt werden, wobei das 25 Gewichtsverhältnis der gesamten Kautschukkomponenten bezogen auf die Summe aller in der Mischung befindlichen Thermoplastkomponenten 20 : 80 bis 80 : 20 beträgt.

Durch die Einbringung von bereits solchen kleinen Kautschukteilchen (vor oder nach der Entstehung der Thermoplastschmelze) in ein Mischaggregat wird es erfindungsgemäß möglich, dass weniger Parameter bei dem Mischverfahren berücksichtigt werden müssen. So spielen Viskositätsverhältnisse zwischen dem geschmolzenen Thermoplast und den Kautschukteilchen eine untergeordnete Rolle, da 30 aufgrund der geringen Teilchengröße die Dispersion der Kautschukteilchen leichter vorstatten geht. Auch wird es dadurch erfindungsgemäß möglich, die Vielfalt der thermoplastischen Elastomere zu vergrößern, da nun auch Komponenten (Thermoplast und Kautschuk) zusammengemischt 35 werden können, die vorher aufgrund z. B. ihrer unterschiedlichen Viskositätsverhältnisse bzw. Verträglichkeiten nicht oder nur unter großen Schwierigkeiten miteinander mischbar waren. In den meisten Fällen haften, wie bereits erwähnt, solche thermoplastischen Elastomere nur unzureichende Eigenschaften, da die Elastomerphase besonders schlecht in der Thermoplastphase dispergiert war. Erfindungsgemäß konnte dieses Problem ausgeräumt werden und es können nunmehr vielfältige thermoplastische Elastomere bereitgestellt werden.

50 Die erfindungsgemäß eingesetzten Kautschukteilchen mit einer Größe von $2 \cdot 10^{-9}$ m bis $2 \cdot 10^{-4}$ m können Kautschuklatizes sein. Solche Latizes können z. B. Naturkautschuklatex oder auch durch Emulsion hergestellte synthetische Kautschukteilchen (z. B. E-SBR) sein. Des Weiteren 55 ist es möglich, solche Kautschukteilchen durch Gasphasen-Reaktion von z. B. Butadien zu erhalten. Besonders bevorzugt ist, wenn die Kautschukteilchen eine Größe $3 \cdot 10^{-9}$ m bis $8 \cdot 10^{-9}$ m aufweisen. Diese Kautschukteilchen sind z. B. in der EP 0 575 851 B1 und in der EP 0 405 216 B1 beschrieben. Durch die Verwendung einer Teilchengröße von 60 $3 \cdot 10^{-9}$ m bis $8 \cdot 10^{-9}$ m können besonders feine Elastomerphasen im thermoplastischen Elastomer erzeugt werden, die es ermöglichen, die elastischen Eigenschaften der thermoplastischen Elastomere optimal zu beeinflussen und gleichzeitig aber die Vorteile der Thermoplastmatrix (Umformbarkeit bei höheren Temperaturen) nicht negativ zu beeinflussen, wie es bei bisherigen 65 thermoplastischen Elastomeren durch Agglomeratbildung

der Kautschukmatrix der Fall war.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Elastomers ist es erforderlich, dass zumindest eine Kautschukkomponente mit der angegebenen Teilchengröße in die Schmelze zumindest einer Thermoplastkomponente gegeben wird oder sich bereits vor der Erzeugung der Thermoplastschmelze im Mischaggregat befindet. Unter dem Begriff "Schmelze" ist der Temperaturbereich zu verstehen, bei dem der oder die Thermoplastkomponente(n) soweit erweitert sind, daß eine Verteilung der Kautschukteilchen durch Einbringung von Scherkräften möglich ist. Prinzipiell ist es aber auch möglich, mehrere Kautschukkomponenten mit dieser geringen Teilchengröße in dieser Schmelze zu verteilen. Bezogen auf die Masse aller zugegebenen Kautschukkomponenten können bis zu 100 Gew.-% in Teilchenform mit einer Größe von $2 \cdot 10^{-9}$ m bis $2 \cdot 10^{-4}$ m verteilt werden. Auch ist es denkbar, dass ein oder mehrere Kautschukkomponenten mit der geringen Teilchengröße und ein oder mehrere Kautschukkomponente(n) mit einer größeren Teilchengröße ($> 2 \cdot 10^{-4}$ m) verteilt werden. Auch ist es möglich, dass nicht nur eine Thermoplastkomponente aufgeschmolzen wird und/oder weitere Thermoplastkomponenten zur Schmelze aus zumindest einer Thermoplastkomponente eingemischt werden. Erforderlich ist jedoch, dass das Gewichtsverhältnis aller Kautschukkomponenten bezogen auf die Summe aller letztendlich in der Mischung befindlichen Thermoplastkomponenten von 20 zu 80 bis 80 zu 20, beträgt. In der Schmelze aus zumindest einer Thermoplastkomponente können weiterhin die Zusatzstoffe, die sowohl für die Vernetzung des Kautschuks als auch die für die Thermoplastkomponente erforderlich sind, verteilt werden. Prinzipiell ist es aber auch möglich, der oder die Kautschukkomponente(n) vorher mit Zusatzstoffen zu versehen und diese Mischung in der Schmelze zu verteilen. Zu den üblichen Zusatzstoffen für ein thermoplastisches Elastomer zählen die Vernetzungsschemikalien der Kautschukmatrix, wie z. B. Peroxyde, Schwefel, Harze oder Silane und weitere Zusatzstoffe, wie z. B. Alterungsschutzmittel, Haftmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Füllstoffe (z. B. Ruß, Kiesel säure, Kreide) und ähnliches.

Vorteilhafterweise können die Kautschukteilchen mit einer Teilchengröße von $2 \cdot 10^{-9}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$ m bereits vorvernetzt sein. Vorvernetzte Kautschukteilchen sind z. B. in der EP 0 575 851 B1 beschrieben. Durch die Verwendung bereits vorvernetzter Kautschukteilchen wird weitgehend sichergestellt, daß die Morphologie der Thermoplastphase durch z. B. Zusammenballung der Kautschukteilchen nicht verändert wird. Außerdem wird es bei Einsatz von vorvernetzten Kautschukteilchen möglich, die Menge an Zusatzstoffen, die zur Herstellung eines thermoplastischen Elastomers benötigt werden, zu verringern und somit den Dispersionsvorgang des Kautschuks in der Thermoplastphase zu erleichtern.

Auch ist es vorteilhafterweise möglich, dass vor der Verteilung in der thermoplastischen Schmelze die Oberfläche der Kautschukteilchen (vorzugsweise die mit der geringen Teilchengröße) modifiziert worden ist. Eine solche Oberflächenmodifikation kann durch eine Pfpfungsreaktion und/oder auch z. B. durch eine Halogenierungsreaktion erreicht werden. Damit kann die Anbindung der Kautschukphase an die Thermoplastphase weiter optimiert werden.

Weiterhin ist es möglich, dass vor dem Verteilen in der thermoplastischen Schmelze in die Kautschukteilchen vorzugsweise mit einer Teilchengröße von $2 \cdot 10^{-9}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$ m Zusatzstoffe, wie z. B. Alterungsschutzmittel, Füllstoffe, Weichmacher eingebracht werden. Die Einbringung der Zusatzstoffe kann in der Latexphase erfolgen aus der anschlie-

enden Kautschukteilchen gewonnen werden.

Die Kautschukteilchen mit der geringen Teilchengröße können z. B. Polychloropren, Polybutadien, Acrylnitril-Butadien-Copolymer, Styren-Butadien-Copolymer, synthetisches Polyisopren, Naturkautschuk, hydriertes Acrylnitril-Butadien-Copolymer, Ethylen-Propylen-Copolymer oder Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer sein. Als weitere Kautschukkomponenten mit einer größeren Teilchengröße können die genannten Kautschuke ebenfalls eingesetzt werden.

Als Thermoplastkomponente sollen vorzugsweise Polyethylen, Polypropylen und/oder Polyamid und/oder Mischungen hieraus verwendet werden. Prinzipiell sind aber auch noch andere Thermoplastkomponenten, wie z. B. Polystyrol möglich.

Erfundungsgemäß können nun verschiedenartige Elastomer- und Thermoplastphasen miteinander verbunden werden, die die Eigenschaften eines thermoplastischen Elastomers aufweisen. So ist es z. B. möglich, höher schmelzende Thermoplastmaterialien mit einem doppelbindungsfreien Kautschuk zu kombinieren, was zu thermoplastischen Elastomeren mit einer höheren Temperaturbeständigkeit führt. Außerdem wird es erfundungsgemäß möglich, durch eine geeignete Kombination thermoplastische Elastomere auch an andere Polymere, Textilien oder Metall festhaftend anzubinden, was bisher nicht möglich war.

Als weiterer Vorteil stellte sich bei der erfundungsgemäßen Herstellung des thermoplastischen Elastomers heraus, dass keine zusätzlichen Apparaturen erforderlich sind. So können die für die Thermoplastverarbeitung bekannten Misch- bzw. Formaggregat eingesetzt werden. Vorteilhafterweise kann als Mischaggregat ein Extruder eingesetzt werden, da die Temperaturführung besser gestaltet werden kann.

Die erfundungsgemäß hergestellten thermoplastischen Elastomere können für Produkte, wie z. B. Profile, Formartikel, Achsmanschetten oder Schläuche verwendet werden.

Anhand eines Ausführungsbeispiels soll die Erfindung näher erläutert werden.

In einem elektrisch beheizbaren Mischaggregat (z. B. Extruder) werden über die Materialeintrittsöffnung ein Granulat aus Polypropylen und Kautschukteilchen aus EPDM gleichzeitig gegeben. Die Materialien werden in dem Mischaggregat bis in die Nähe des Schmelzpunktes von Polypropylen aufgeheizt, so daß noch genügend Scherkräfte vorhanden sind, um die Kautschukteilchen zu verteilen. Die Kautschukteilchen mit einer Größe von $3 \cdot 10^{-9}$ m bis $8 \cdot 10^{-9}$ m werden durch das Knetwerk in der Thermoplastphase verteilt, wobei die Teilchengröße der Kautschukpartikel im wesentlichen beibehalten wird. Durch elektronenmikroskopische Untersuchungen kann der gewünschte Verteilungsgrad der Elastomerphase in der Thermoplastphase bestimmt werden, wobei eine nahezu homogene Verteilung bevorzugt ist. Während des Einmischvorganges findet gleichzeitig die Endvernetzung der Kautschukphase statt, so dass am Mischaggregatausgang durch entsprechende Formung des Mundstückes z. B. Profile aus thermoplastischem Elastomer erhalten werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Elastomers durch Mischen von zumindest einer Kautschukkomponente mit zumindest einer Thermoplastkomponente und weiteren Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine Kautschukkomponente in Teilchenform mit einer Teilchengröße von $2 \cdot 10^{-9}$ m bis $2 \cdot 10^{-4}$ m und gegebenenfalls eine oder mehrere Kautschukkomponente(n) mit einer

größeren Teilchengröße und gegebenenfalls eine oder mehrere Thermoplastkomponente(n) sowie übliche Zusatzstoffe in einer Schmelze aus zumindest einer Thermoplastkomponente verteilt werden, wobei das Gewichtsverhältnis der gesamten Kautschukkomponenten bezogen auf die Summe aller in der Mischung befindlichen Thermoplastkomponenten 20 : 80 bis 80 : 20 beträgt. 5

2. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Elastomers nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der thermoplastischen Schmelze Kautschukteilchen mit einer Größe von $3 \cdot 10^{-9}$ m bis $8 \cdot 10^{-9}$ m verteilt werden. 10

3. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Elastomers nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass vorvernetzte Kautschukteilchen verwendet werden. 15

4. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Elastomers nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Verteilen in der thermoplastischen Schmelze die Oberfläche der Kautschukteilchen modifiziert wird. 20

5. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Elastomers nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Verteilen in der thermoplastischen Schmelze in die Kautschukteilchen Zusatzstoffe eingebracht werden. 25

6. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Elastomers nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kautschukteilchen aus Polychloropren, Polybutadien, Acrylnitril-Butadien-Copolymer, Styrol-Butadien-Copolymer, synthetischem Polyisopren, Naturkautschuk, hydriertem Acrylnitril-Butadien-Copolymer, Ethylen-Propylen-Copolymer oder Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer ausgewählt werden. 30

7. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Elastomers nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Thermoplastkomponente Polyethylen, Polypropylen und/oder Polyamid und/oder Mischungen hieraus verwendet werden. 40

8. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Elastomers nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Kautschukteilchen aus Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer und als Thermoplastkomponente Polypropylen verwendet werden. 45

9. Artikel aus einem thermoplastischen Elastomer, dadurch gekennzeichnet, dass bei dessen Herstellung als Verfahrensschrift ein Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche angewendet worden ist. 50